

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207146

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C08L 75/14  
C09D 11/10  
C09D175/14  
G03F 7/016  
G03F 7/038

(21)Application number : 06-001432

(71)Applicant : OKAMOTO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 12.01.1994

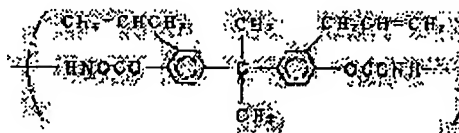
(72)Inventor : NAKATSUKA MASAO

## (54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR LITHOGRAPHIC PRINTING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive composition for lithographic printing, providing a negative photosensitive lithographic plate having high sensitivity, excellent film strength, chemical resistance and printing resistance, containing a diazonium compound, an alkali-soluble polymer compound, a specific polyurethane resin and a halogen-containing condensed phosphoric ester.

CONSTITUTION: The photosensitive composition contains (A) preferably 1-60wt.% of a diazonium compound such as 4-diazodiophenylamine, (B) preferably 1-55wt.% of an alkali-soluble polymer compound such as N-(4-hydroxyphenyl) acrylamide polymer, (C) preferably 40-95wt.% of a polyurethane resin having a structure of the formula and (D) preferably 0.1-40wt.% of a halogen-containing condensed phosphoric ester.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3457985

[Date of registration] 01.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-207146

(43)公開日 平成7年(1995)8月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/14	N F Z			
C 0 9 D 11/10	P T U			
175/14	P D Z			
G 0 3 F 7/016				
7/038	5 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-1432

(22)出願日 平成6年(1994)1月12日

(71)出願人 390026435

岡本化学工業株式会社

埼玉県蕨市中央2丁目6番4号

(72)発明者 中塚 雅郎

埼玉県蕨市中央2丁目6番4号 岡本化学  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 奥山 尚男 (外4名)

(54)【発明の名称】 平版印刷用感光性組成物

(57)【要約】

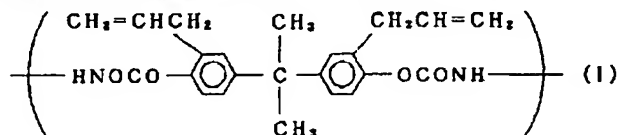
【目的】 高感度で、現像時の画像部の膜強度、耐薬品性、耐刷性に優れた感光性平版印刷版を与える感光性組成物を提供する。

【構成】 ジアゾニウム化合物1～60重量%、アルカ

リ可溶性高分子化合物1～55重量%、下記一般式

(I) で表わされる構造を有するポリウレタン樹脂40～95重量%、および含ハロゲン縮合リン酸エステル0.1～40重量%を含有する感光組成物。

【化1】



1

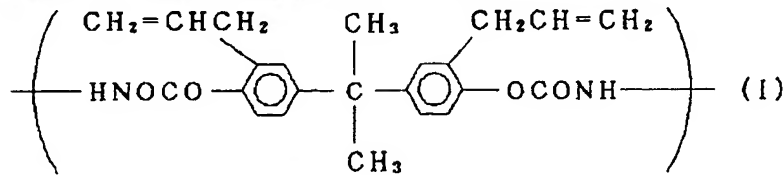
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアゾニウム化合物、アルカリ可溶性高分子化合物、下記一般式 (I) で表わされる構造を有す\*

\*るポリウレタン樹脂、および含ハロゲン縮合リン酸エステルを含有することを特徴とする感光性組成物。

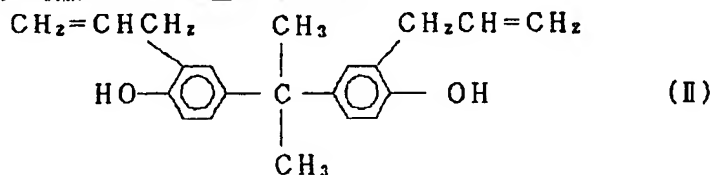
【化1】



【請求項2】 ジアゾニウム化合物1~60重量%、アルカリ可溶性高分子化合物1~55重量%、下記一般式 (II) で表わされる化合物を構成成分として1~35モル%有するポリウレタン樹脂40~95重量%、および※

※含ハロゲン縮合リン酸エステル0.1~40重量%を含有することを特徴とする感光性組成物。

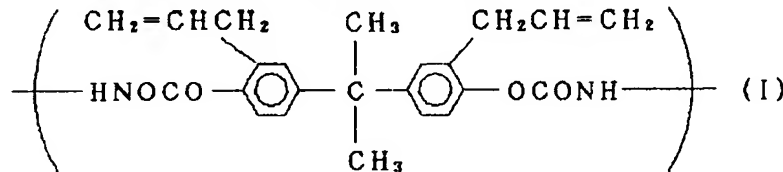
【化2】



【請求項3】 アルカリ可溶性高分子化合物1~55重量部、下記一般式 (I) で表わされる構造を有するポリウレタン樹脂40~95重量部、および含ハロゲン縮合★

★リン酸エステル0.1~40重量部を含有することを特徴とするネガ型感光性平版印刷版用バインダー樹脂。

【化3】



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ネガ型感光性平版印刷版に用いる感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ネガ型感光性平版印刷版用の感光性組成物としては、ジアゾニウム化合物とバインダー樹脂からなる感光性組成物が広く用いられている。上記ジアゾニウム化合物としては、4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物に代表されるジアゾ樹脂が一般に常用されている。

【0003】 上記バインダー樹脂は、その性質により、未露光部が水性アルカリ現像液によって現像されるアルカリ現像型と、有機溶剤系現像液によって現像される溶剤現像型に分けられる。最近では、労働安全衛生上、アルカリ現像型バインダー樹脂が注目されており、例えば特公昭52-7364号公報に記載されているヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート为主体とする共重合体、特公昭57-43890号公報に記載されている芳香族水酸基を有する(メタ)アクリルアミドモノマーを主体とする共重合体、特公昭57-51656号公報に記載されているヒドロキシフェノキシプロピル(メタ)

アクリレートを主体とする共重合体等が知られている。

【0004】 しかし、これらのアクリル共重合体は、着肉性と耐刷性が低いという問題点を有する。そこで、耐刷性を改良する目的でアルカリ可溶性ポリウレタン樹脂をアルカリ現像型バインダー樹脂として用いる方法が、例えば特開昭62-123452号、特開昭62-123453号、特開平2-284143号に記載されている。しかし、これらに記載されているポリウレタン樹脂は、感度が低く、現像時に画像が傷つきやすく、耐刷力も充分満足のいくものとはいえない。

【0005】 本発明者は先に特願平5-209074号において、上記欠点を解消すべく、高感度で、現像安定性に優れ、耐刷力の良い感光性組成物を提供したが、耐薬品性において、若干欠点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、高感度で、現像時の画像部の膜強度、耐薬品性、耐刷性に一層優れた感光性平版印刷版を与えるような感光性組成物を提供することにある。

【0007】

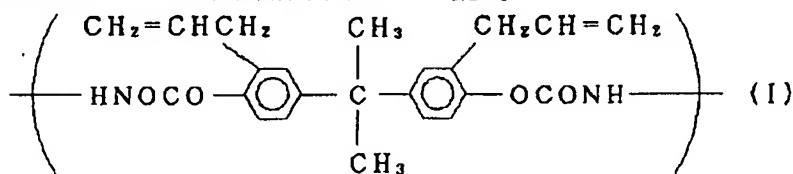
【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、アルカリ可溶性高分

3

子化合物および特定のポリウレタン樹脂に、更にある種の添加剤を与えることによって、この目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、請求項1および請求項2の発明は、ジアゾニウム化合物、アルカリ可溶性高分子化合

\*



【0009】以下、本発明を順を追って説明する。上記ジアゾニウム化合物としては、4-ジアゾジフェニルアミン骨格、4-ジアゾジフェニルエーテル骨格または4-ジアゾジフェニルスルフィド骨格を有するジアゾ単量体と、アルデヒドまたはカルボキシル基を有するアルデヒド類との縮合体の有機塩または無機塩、あるいは上記ジアゾ単量体と上記アルデヒド類および2価の芳香族化合物との共縮合体の有機塩または無機塩等が挙げられる。

【0010】上記ジアゾ単量体の具体例としては、例えば4-ジアゾジフェニルアミン、4'-ヒドロキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、4'-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、4'-エトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、4'-メチル-4-ジアゾジフェニルアミン、4'-エチル-4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン、3-メチル-4-ジアゾジフェニルアミン、3-エチル-4-ジアゾジフェニルアミン、3'-メチル-4-ジアゾジフェニルアミン、3-エトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾジフェニルエーテル、4'-メトキシ-4-ジアゾジフェニルエーテル、4'-カルボキシ-4-ジアゾジフェニルエーテル、4-ジアゾジフェニルスルフィド、4'-メチル-4-ジアゾジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

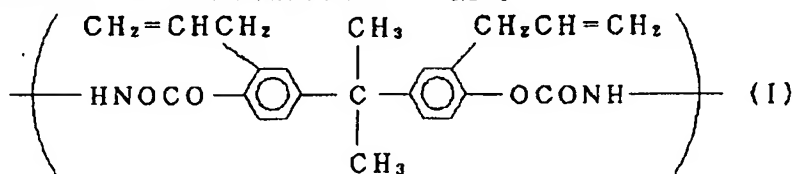
【0011】上記アルデヒド類の具体例としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキシル酸などが挙げられる。また、上記アルデヒド類の代わりに、4,4'-ジメトキシメチルジフェニルエーテルを用いて縮合することもできる。

【0012】上記芳香族化合物の具体例としては、フェノール、o, m, p-クレゾール、キシレノール、レゾルシン、o, m, p-メトキシフェノール、カテコール、p-ヒドロキシエチルフェノール、ナフトール、ピロガロール、ヒドロキノ、ビスフェノールA、ビスフェノールS、o, m, p-クロロフェノール、クミルフェノール、安息香酸、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、ケイ皮酸、4-ヒ

4

\*物、下記一般式(I)で表わされる構造を有するポリウレタン樹脂、および含ハロゲン縮合リン酸エステルを含有することを特徴とする感光性組成物を提供するものである。

【化4】



ロキシケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、4-ヒドロキシケイ皮酸メチル、4-ヒドロキシケイ皮酸エチル、4-ニトロケイ皮酸、4-メトキシケイ皮酸、シンナミリデン酢酸、4-ヒドロキシシンナミリデン酢酸、シンナミリデン酢酸メチル、シンナミリデン酢酸エチル、4-ヒドロキシシンナミリデン酢酸メチル、4-ヒドロキシシンナミリデン酢酸エチル、4-ニトロシンナミリデン酢酸、4-メトキシシンナミリデン酢酸、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0013】上記ジアゾニウム化合物の縮合体と反応して有機塩を形成する有機化合物の例としては、特公昭40-2203号、特公昭41-6813号、特公昭47-1167号等に記載された化合物、具体的にはベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、2,5-キシレンスルホン酸、直鎖あるいは側鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸（通称ドデシルベンゼンスルホン酸）、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、メタニルエロー、2-クロロトルエン-4-スルホン酸、およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

【0014】また、上記ジアゾニウム化合物の縮合体と反応して無機塩を形成する無機化合物の例としては、特公昭40-2203号、特開昭54-98613号、米国特許4093465号などに記載された化合物、具体的にはホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、リンタングステン酸、チオシアン酸、およびこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

【0015】上記ジアゾニウム化合物の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは1~60重量%、より好ましくは5~40重量%である。1重量%未満では、光硬化力が弱くなり、しっかりした画像が得られなくなる。また、60重量%より大きいと、感度が悪くなるのと同時に、感光性組成物中のバインダー樹脂分が少なくなるので、耐刷性が悪くなる。

【0016】本発明に使用されるアルカリ可溶性高分子化合物としては、下記(1)~(8)から選ばれたモノマー等をその構造単位とする共重合体が挙げられる。

【0017】(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、

5

例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミド、p-イソプロペニルフェノール、o-, m-, p-ヒドロキシスチレン、o-, m-, p-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート。

【0018】(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート。

【0019】(3) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸。

【0020】(4) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、グリシジルアクリレート等の(置換)アルキルアクリレート。

【0021】(5) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等の(置換)アルキルメタクリレート。

【0022】(6) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキ\*

6

\*シルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド類のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド類。

【0023】(7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

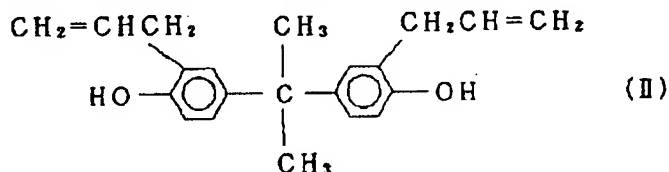
(8) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

【0024】更に、上記モノマーと共重合し得る上記以外のモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等によって修飾したものも含まれるが、これらに限られるものではない。

【0025】上記アルカリ可溶性高分子化合物の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは1~55重量%、より好ましくは3~50重量%である。1重量%未満では、感度が悪くなり、現像時の膜強度が悪くなる。また、55重量%より大きいと、耐刷性、耐薬品性が悪くなる。

【0026】本発明で使用するポリウレタン樹脂は、次式(II)で示されるo, o'-ジアルキルビスフェノールAを構成単位の1~35モル%含有させ、残りをその他のジオール化合物およびジイソシアネート化合物を用いて合成する。

【化5】



一般式(II)の含有率が1モル%未満の場合には、現像時の膜強度が弱くなり、35モル%より大きい場合には、現像液に対して溶解しずらくなり、未露光部が現像しずらくなる。

【0027】上記その他のジオール化合物としては、合成されるポリウレタン樹脂がアルカリ可溶性になるようにカルボキシル基を有するジオール化合物が望ましい。このようなジオール化合物としては、3, 5-ジヒドロキシアニソ酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、N, N-ジヒドロキシエチルグリシン、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸などが挙げられる。

【0028】また、上記カルボキシル基を有するジオール化合物を使用して合成されたポリウレタン樹脂の該カ

ルボキシル基の一部に、ヒドロキシル基および/またはニトリル基を置換導入してもよい。

【0029】この場合のヒドロキシル基および/またはニトリル基の導入は、例えばヒドロキシル基および/またはニトリル基を有するハロゲン化合物あるいはグリシドールを塩基または酸触媒の存在下で該ポリウレタン樹脂のカルボキシル基の一部と反応させることにより達成できる。

【0030】上記ヒドロキシル基および/またはニトリル基を有するハロゲン化合物の例としては、エチレンブロムヒドリン、プロピレンブロムヒドリン、2, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシベンジルプロマイド、エチレンシアノプロミド、3-ブロモプロピオニトリル、エチレンシアノプロミドなどが挙げられる。

【0031】ジオール化合物として、上記以外のもので、アルカリ現像性を低下させない程度に併用することができる他の例としては、エチレングリコール、ジエチ

レングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-ブチン-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピオンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピオンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピオンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-トリレンカルバメート、2, 4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレートを挙げることができる。

【0032】上記ジオール化合物類と反応させるジイソシアネート化合物の具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4-(または2, 6)ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどを挙げることができる。

【0033】本発明に用いるポリウレタン樹脂は、式(II)で表わされるo, o'-ジアリルビスフェノールAと、その他の上記ジオール化合物および上記ジイソシアネート化合物を、溶媒中において、それぞれの反応性に応じた活性の公知な触媒を添加し、加熱することにより合成することができる。使用するジオール化合物類とジイソシアネート化合物のモル比は、好ましくは1:0.8~1:1.2であり、ポリマーの末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類またはアミン類などで処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

【0034】上記ポリウレタン樹脂の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは40~95重量%、より好ましくは50~90重量%である。40重量%未満では、耐

刷力が悪くなり、95重量%より大きいと、感度が悪くなり、また現像時の膜強度が小さくなって画像が傷つきやすくなる。

【0035】本発明に使用される含ハロゲン縮合リン酸エステル具体例としては、ポリオキシアルキレン(炭素数2~20)ビス〔ジ(クロロ又はプロモアルキル)〕リン酸エステル(大八化学工業所製「CR-504」、「CR-505」)あるいはアルキル(炭素数2~6)又はハロアルキル(炭素数2~6)・アルコキシ(炭素数2~6)ホスホン酸エステル重合体(大八化学工業所製「CR-509」、「CR-512」、「CR-530」、「CR-380」、「CR-570」、「CR-387」)等が挙げられる。

【0036】上記含ハロゲン縮合リン酸エステルの感光性組成物中の含有割合は、好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは0.5~30重量%である。0.1重量%未満では、耐薬品性、耐刷性が悪くなり、40重量%より大きいと現像液に対して弱くなり、現像時の膜強度も逆に小さくなる。従って、上記範囲内の添加量とすることによって、本発明の効果が発揮できる。

【0037】本発明の感光性組成物には、必要に応じて、その他のバインダー樹脂、染料、光酸発生剤、保存安定剤、可塑剤、界面活性剤、現像促進剤等を添加することもできる。

【0038】上記その他のバインダー樹脂としては、クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂およびその部分エステル化物、ポリビニルフェノール樹脂、t-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、t-ブチル置換ポリビニルフェノール樹脂等を挙げることができる。上記バインダー樹脂の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは50重量%以下である。

【0039】感光性組成物の着色を目的として添加する好適な染料としては、油性染料および塩基性染料がある。上記染料の具体的な例としては、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー、メチルバイオレット、エチルバイオレット、ローダミンB、ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学工業株式会社製)、オイルブルー#613(オリエント化学工業株式会社製)、パーマネントブルー#47(大同化学工業株式会社製)等を挙げることができる。これら染料の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは0.1~5.0重量%、より好ましくは0.5~4.0重量%である。

【0040】上記染料と共に、露光後直ちに可視像が得られるようにするために、光酸発生剤を加えることもできる。かかる光酸発生剤としては、2, 4, 6-トリ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジ

ン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ヨードニウム塩、8-アニリノナフタレン-1-スルホン酸ジフェニルヨードニウム塩などを挙げることができる。

【0041】上記光酸発生剤の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは0.05~1.5重量%であり、より好ましくは0.1~1.0重量%である。

【0042】本発明で使用できる保存安定剤としては、リン酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マンデル酸、スルホサリチル酸、ベンゾフェノン誘導体等が挙げられる。上記保存安定剤の含有割合は、ジアゾニウム化合物100重量部に対して、好ましくは2~30重量部、より好ましくは5~25重量部である。

【0043】上記可塑剤としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタリルエチルグリコール、ジメチルイソフタレート、トリクレジルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート等を挙げることができる。上記可塑剤の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは0.5~3.0重量%であり、より好ましくは0.6~2.0重量%である。

【0044】上記界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などを挙げることができる。上記可塑剤や上記界面活性剤は、感光性組成物の塗布性を良くしたり、感光性組成物の支持体への接着性を向上させる目的で用いられる。

【0045】上記現像促進剤としては、オクチルアルコール、セチルアルコール、セリルアルコール、ミリスルアルコールなどの高級アルコール、ベヘン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸などの高級脂肪酸、無水フタル酸などの酸無水物等が挙げられる。上記現像促進剤の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは0.1~3.0重量%、より好ましくは0.2~2.0重量%である。

【0046】本発明において、上記感光性組成物を適当な溶媒、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチレンクロライド、メチルエチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル等に単独であるいは2種以上混合して溶解

し、感光液とする。これを支持体表面に塗布乾燥させることにより感光性平版印刷版が得られる。

【0047】塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、押し出し塗布、ワイヤーバー塗布、ロール塗布、エアナイフ塗布、ディップ塗布およびカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なるが、固形分として0.1~10g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0048】上記支持体としては、紙、プラスチックフィルム、あるいは銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス等の金属板、またはこれらを二種以上組み合わせた複合材料を用いることができる。

【0049】これらの中で、特にブラシまたはボール研磨したアルミニウム板、ブラシ研磨したのち陽極酸化処理を施したアルミニウム板、電解研磨したのち陽極酸化を施したアルミニウム板、あるいはこれらを組み合わせた処理を施したアルミニウム板が好ましい。

【0050】このような前処理を施したアルミニウム板に、さらにケイ酸アルカリ、リン酸ソーダ、フッ化ナトリウム、フッ化ジルコニウム、アルキルチタネート、トリヒドロキシアニソ酸等の単独液あるいは混合液による化成処理や、熱水または無機塩もしくは有機塩を含む熱水溶液への浸漬並びに水蒸気浴等による封孔処理あるいは酢酸ストロンチウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、安息香酸カルシウム等の水溶液により被覆処理、ポリビニルピロリドン、ポリアミンスルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ-2-ヒドロキシエチルアクリレート等による被覆処理を後処理として行なうこともできる。

【0051】また、本発明において、フィルムとの真空密着性を良くさせる目的で、感光層上にマット層を設けたり、感光性組成物(感光層)中に、有機溶剤不溶性のマット剤あるいは有機溶剤不溶性高分子化合物を含ませることもできる。

【0052】本発明の感光性組成物に活性光線を照射するための光源としては、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、エキシマレーザー等を用いることができる。

【0053】本発明の感光性組成物に対する現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等のアルカリ性化合物の水溶液(アルカリ性水溶液)が挙げられる。

【0054】上記のアルカリ性水溶液には、必要に応じて活性剤および/または溶剤を添加することができる。

【0055】上記活性剤としては、陰イオン界面活性剤あるいは両性界面活性剤を使用することができる。上記



陰イオン界面活性剤としては、例えば炭素数が8~22のアルコールの硫酸エステル類（例えばポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダ塩）、アルキルアリアルスルホン酸塩類（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンドデシルフェニルサルフェートソーダ塩、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、ナフタレンスルホン酸ソーダ、ナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物）、ソジウムジアルキルスホサクシネート、アルキルエーテルリン酸エステル、アルキルリン酸エステル等を用いることができる。また、上記両性界面活性剤としては、例えばアルキルベタイン型、アルキルイミダゾリン型活性剤が好ましい。

【0056】上記溶剤としては、アルコール類、エーテル類が好ましいが、水中（20℃）に10%以上溶解しない溶剤が最も好ましく、この種の溶剤としては、例えばベンジルアルコール、DL- $\alpha$ -フェニルエチルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、フェニルセロ\*

## 原料 (A)

o, o'-ジアリルビスフェノールA	19.3g (25モル%)
2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸	8.4g (25モル%)
触媒: ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズ	0.19g
溶媒: N, N'-ジメチルアセトアミド	68g

内温を90℃にし、窒素ガスを送りつつ、さらに下記反応原料 (B) を滴下した。

## 原料 (B)

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	25g (40モル%)
ヘキサメチレンジイソシアネート	4.2g (10モル%)
溶媒: N, N'-ジメチルアセトアミド	34g

【0062】滴下終了後、90℃で4時間加熱攪拌した。次いでメタノール40gを加えて反応停止させた後、反応溶液をイオン交換水5リットル中に攪拌しながら滴下し、白色ポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、イオン交換水で洗浄後、乾燥させることにより、54gのポリマーを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて分子量を測定したところ、重量平均 (ポリエチレン換算) で17,000であった。なお、酸価は60であった。

## 【0063】ポリウレタン樹脂 (b) の合成 (合成例 2)

合成例 (1) で合成したポリウレタン樹脂 (a) 20gを、攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた三ツロフラスコに入れ、N, N'-ジメチルアセトアミド100gにて溶解した。この溶液にトリエチルアミン2gを加え、100℃に加熱後、エチレンブROMヒドリン2gを攪拌下

## 原料 (C)

o, o'-ジアリルビスフェノールA	15.4g (20モル%)
トリエチレングリコール	5.6g (15モル%)
2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸	5g (15モル%)
触媒: ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズ	0.19g
溶媒: N, N'-ジメチルアセトアミド	68g

\*ソルブなどが挙げられる。

【0057】上記のアルカリ水溶液中には、さらに例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩を添加することができる。

【0058】請求項3の発明は、請求項1の感光性組成物中のバインダー樹脂に係るものであり、構成成分についての詳細は、請求項1の発明に関する上記説明と同様である。

## 【0059】

【実施例】以下に、本発明を合成例と実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0060】ポリウレタン樹脂 (a) の合成 (合成例 1)

四ツロフラスコに、攪拌機、冷却管、滴下ロート、窒素ガス導入管を取り付け、下記反応原料 (A) を加えた。

## ※ 【0061】

※

5分間かけて滴下した。その後、4時間、100℃にて攪拌を続けた。

【0064】反応終了後、反応溶液をイオン交換水3リットル中に攪拌しながら投入し、白色ポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、イオン交換水で洗浄後、乾燥させることにより、19gのポリマーを得た。なお、このポリマーを、島津製作所製FTIR-8100により、FTIR測定したところ、ポリマーのカルボキシル基にエチレンブROMヒドリンがエステル化されていることが確認された。また、得られたポリマーの酸価は30であった。

## 【0065】ポリウレタン樹脂 (c) の合成 (合成例 3)

四ツロフラスコに、攪拌機、冷却管、滴下ロート、窒素ガス導入管を取り付け、下記反応原料 (C) を加えた。

内温を90℃にし、窒素ガスを送りつつ、さらに合成例

1で使用したものと同一組成の下記反応原料(B)を滴\*

原料(B)

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 25 g (40モル%)

ヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g (10モル%)

溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド 34 g

【0067】滴下終了後、90℃で4時間加熱撹拌し ※拌を続けた。

た。次いでメタノール40gを加えて反応停止させた後、反応溶液をイオン交換水5リットル中に撹拌しながら滴下し、白色ポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、イオン交換水で洗浄後、乾燥させることにより、45gのポリマーを得た。なお、このポリマーの分子量は、重量平均(ポリエチレン換算)で15,000、酸価は35であった。

【0068】次に、このポリマー20gを、撹拌機、冷却管、滴下ロートを備えた三ツ口フラスコに入れ、N, N-ジメチルアセトアミド100gにて溶解した。この溶液にトリエチルベンジルアンモニウムクロリド0.2gを加え、100℃に加熱後、グリシドール1gを撹拌下5分間かけて滴下した。その後4時間100℃にて撹拌

原料(D)

トリエチレングリコール 9.4 g (25モル%)

2, 2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸 8.4 g (25モル%)

触媒: ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズ 0.19 g

溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド 68 g

【0071】内温を90℃にし、窒素ガスを送りつつ、 ★料(B)を滴下する。

さらに合成例1で使用したものと同一組成の下記反応原★

原料(B)

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 25 g (40モル%)

ヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g (10モル%)

溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド 34 g

【0072】滴下終了後、90℃で4時間加熱撹拌した。次いでメタノール40gを加えて反応停止させた後、反応溶液をイオン交換水5リットル中に撹拌しながら滴下し、白色ポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、イオン交換水で洗浄後、乾燥させることにより、42gのポリマーを得た。なお、このポリマーの分子量は、重量平均(ポリエチレン換算)で15,000であった。

【0073】アルカリ可溶性高分子化合物(I)の合成 (合成例5)

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート 20 g

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 30 g

メタクリル酸 5 g

メチルメタクリレート 20 g

アクリロニトリル 25 g

【0075】実施例1~3、比較例1~2

厚さ0.24mmのアルミニウム板(JIS規格での材質1050)をアルカリ脱脂したのち、パーミストンの水懸濁液をかけながらナイロンブラシで表面を研磨し、

【0069】反応終了後、反応溶液をイオン交換水3リットル中に撹拌しながら投入し、白色ポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、イオン交換水で洗浄後、乾燥させることにより、19gのポリマー(ポリウレタン樹脂(c))を得た。なお、このポリマーを、上記と同様にFTIR測定したところ、ポリマーのカルボキシル基にグリシドールが付加されていることが確認された。また、得られたポリマーの酸価は20であった。

【0070】ポリウレタン樹脂(d)の合成(合成例4)

四ツ口フラスコに、撹拌機、冷却管、滴下ロート、窒素ガス導入管を取り付け、下記反応原料(D)を加えた。

☆撹拌機、冷却管を備えた1リットルの四ツ口フラスコに、反応溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル200gと下記組成の混合液を加えた。フラスコ内を90℃に加熱してから、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)0.4gを加えて、窒素ガス置換したのち、90℃で5時間撹拌した。反応終了後、反応混合物を水10リットルに投入したのち、ろ過、乾燥して、白色ポリマーを得た。なお、このポリマーの酸価は

26であった。

☆ 【0074】

その後よく水洗した。次いで、70℃、20%のカセイソーダ液を5秒間かけ流し、表面を3g/m<sup>2</sup> エッチングしたのち、流水で水洗し、塩酸(35g/L)、ホウ酸(20g/L)およびアルミニウムイオン(20g/L)

L) からなる電解液中45℃で30A/dm<sup>2</sup>の電流密度で30秒間電解研磨し、水洗した。

【0076】次いで、70℃、20%のカセイソーダ液をかけ流して表面をエッチングし、さらに水洗を行ない、次いで30℃の10%硫酸水溶液中で陽極酸化処理を行って、1.8g/m<sup>2</sup>の酸化被膜を形成させた。水洗したのち、JIS3号ケイ酸ナトリウム5%を含む水\*

(感光液)

ポリウレタン樹脂	2.0g
アルカリ可溶性高分子化合物(1)	1.0g
4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物の	
ドデシルベンゼンスルホン酸塩	0.3g
含ハロゲン縮合リン酸エステル	0.2g
ビクトリアビュアーブルーBOH	0.06g
リンゴ酸	0.02g
ラウリン酸	0.02g
エチレングリコールモノメチルエーテル	60g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	30g
N,N-ジメチルホルムアミド	10g

【0079】

※20※【表1】

実施例No.	感光性 平版印刷版	ポリウレタン樹脂	含ハロゲン縮合 リン酸エステル
実施例1	A	(a)	CR-509(*1)
実施例2	B	(b)	CR-505(*2)
実施例3	C	(c)	CR-530(*3)
比較例1	D	(c)	なし
比較例2	E	(d)	CR-530(*3)

(\*1):「CR-509」(大八化学工業所製)は商品名であり、アルキル(C=2~6)又はハロアルキル(C=2~6)・アルコキシ(C=2~6)ホスホン酸エステル重縮合物を表す。リン含有率は13.9%、ハロゲン(塩素)含有率は24.8%、粘度は2000~7000cpsである。

(\*2):「CR-505」(大八化学工業所製)は商品名であり、ポリオキシアルキレン(C=2~20)ビス〔ジ(クロロ又はプロモアルキル)〕リン酸エステルを表す。リン含有率は12.0%、ハロゲン(塩素)含有率は25.6%、粘度は350~500cpsである。

(\*3):「CR-530」(大八化学工業所製)は商品名

現像液

ケイ酸カリウム20%水溶液	50g
フェニルセロソルブ	40g
イソプロピルナフタレンスルホン酸カリウム	5g
亜硫酸カリウム	2g

\*溶液で、70℃、10秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。

【0077】このアルミニウム板に、下記組成の感光液を感光層の乾燥重量が1.8g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥して、感光性平版印刷版A~Dを得た。なお、感光性平版印刷版A~Eに用いたポリウレタン樹脂および含ハロゲン縮合リン酸エステルの種類を表1に示す。

【0078】

であり、アルキル(C=2~6)又はハロアルキル(C=2~6)・アルコキシ(C=2~6)ホスホン酸エステル重縮合物を表す。リン含有率は13.0%、ハロゲン(塩素)含有率は28.8%、粘度は400~800cpsである。

【0080】これら感光性平版印刷版A~Eに、ネガフィルム及びコダック社製ステップタブレットNo.2を真空密着し、2KW高圧水銀灯を用いて、距離1mで30秒間紫外線を照射したのち、下記組成の現像液を用いて25℃、30秒間浸漬して現像した。

【0081】

17  
水

(現像液のpHは10.5)

【0082】続いて、次の性能テストを行った。その結果を表2に示す。

(1) 感度

ステップタブレットのベタ段数を読む。

(2) 現像時の膜強度

現像中、ステップタブレット部分および画像部分をこすり、画像のハガレおよび傷の付き具合を見る。

(3) 耐薬品性

画像部にウルトラプレートクリーナー（大日精化製）を垂らし、20分後に洗い落とした後、セロテープで画像部の剥離テストを行う。なお、ウルトラプレートクリーナーとは、版が汚れた場合や画像上のシャドー部にインキが目詰まりした場合等に、版を洗浄する目的で使用するものである。ウルトラプレートクリーナーは、数あるプレートクリーナーの中で比較的洗浄力が強く、これに耐えれば耐薬品性に優れていると判断することができる。

(4) 耐刷力テスト

各印刷版をオフセット印刷機にかけ、湿し水にはアルカリ性湿し水（LRH-ALKY（東洋インキ製）100倍希釈液）、印刷インキには平版印刷用インキ（Fグロス墨（大日本インキ化学製））を使用し、良好な印刷物が得られた枚数を調べる。

【0083】

【表2】

18  
903g

実施例No	平版印刷版	感度	現像時の膜強度	耐薬品性	耐刷力
実施例1	A	5	○	良好	8万
実施例2	B	5	○	良好	9万
実施例3	C	5	○	良好	9万
比較例1	D	4	×	剥離	6万
比較例2	E	3	×	剥離	6万

表2の「現像時の膜強度」での「○」、「×」および「耐薬品性」での「良好」、「剥離」は、下記を意味する。

○：画像部に傷や剥がれもなく良好

×：画像部に傷がついたり、カスレも出る

良好：画像部に剥がれもなく良好

剥離：画像部に剥離された部分が多く出る

【0084】

【発明の効果】以上の結果より、本発明の感光性組成物は、感度が高く、現像中も、画像部がカスレたり、傷つくようなことはなく、耐薬品性、耐刷力にも優れている。